

Zum Leitungsmechanismus im System Cu-Te

Harbeke, Günter

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 9, 1957,
S.180-188



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Zum Leitungsmechanismus im System Cu-Te

Von Günter Harbeke

Mit 7 Abbildungen

Vorgelegt von Herrn E. Justi

Summary: The authors report measurements of electrical conductivity, Hall effect and infrared absorption of compact samples and evaporated layers of Cu_2Te . These investigations show an extraordinary high number of phase-transitions. Opposite to the similar compound Ag_2Te quasi-metallic conduction in the crystals is to be concluded from the results. On the other hand the investigations of very thin evaporated layers indicate in the system Cu-Te a phase with semiconducting properties. This phase is assumed to be enforced only in the evaporated layers, but not to exist in the crystals.

In dem System Cu-Te fand Chikashige [1] auf Grund thermoanalytischer Untersuchungen die beiden Verbindungen Cu_2Te (33,3 At % Te) und Cu_4Te_3 (42,8 At % Te). Dabei blieb ungeklärt, ob das Cu_2Te bei 880°C aus der Schmelze kristallisiert oder sich bei höheren Temperaturen peritektisch bildet. Diese Frage wurde später von Wassermann, Wallbaum und Keymling [2] aufgegriffen, die feststellten, daß Cu_2Te schon bei 1125°C erstarrt. Daneben fanden die Autoren noch einen stark konzentrationsabhängigen Umwandlungseffekt des Cu_2Te zwischen 400°C und 550°C. Das Cu_2Te zeigt überhaupt eine für ein Einphasensystem außergewöhnlich große Zahl von Umwandlungen. Eine von Anderko und Schubert [2] gegen reines Kupfer aufgenommene Differenz-Dilatometerkurve eines Stabes mit 34,5 At % Te hat zwischen Raumtemperatur und 600°C Unstetigkeitsstellen bei 180°C, 305°C, 345°C und 465°C, die Effekte bei 305°C und 345°C scheinen mit den Umwandlungen bei 320°C und 360°C, die aus Leitfähigkeits-Temperaturmessungen von Reinhold und Bräuninger [3] zwischen -180°C und 400°C zu schließen sind, und der Aussage des Zustandsdiagramms übereinzustimmen.

Die bisher untersuchten Kupfer- und Silberchalkogenide der Zusammensetzung Me_2X lassen, zum Teil auch in Tieftemperaturphasen, Halbleitereigenschaften erkennen. So wurde von Eisenmann [4] an einer kompakten $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ -Probe eine Aktivierungsenergie von 0,6 eV gemessen, und das Ag_2Te wurde in beiden Phasen von Appel [5] eingehend studiert. Es erschien deshalb interessant, im Zusammenhang mit Untersuchungen an dreiwertigen Metalltelluriden [6], [7], das Cu_2Te im Hinblick auf seinen Leitungsmechanismus zu untersuchen und dabei die Messungen bis in das Temperaturgebiet der von Anderko und Schubert [2] kürzlich gefundenen α -Phase auszudehnen.

Herstellung der Proben

Die kompakten Proben wurden in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzrohren in unterschiedlicher Weise hergestellt. Die Proben 3 und 4 wurden bis auf 1150°C erhitzt und nach dem Aufschmelzen 12 Stunden bei 750°C getempert, bei den restlichen Präparaten erfolgte die Verbindungsbildung in der

Dampfphase, was infolge der hohen Bildungsgeschwindigkeit schon bei mäßigen Temperaturen möglich war [3]. In Abb. 1 ist das Quarzrohr skizziert, in dem bei *A* das Tellur und bei *B* das Kupfer eingebracht wurde. Wir haben die Reaktion bei 850°C bis 900°C am Punkt *A* mit einem Temperaturgefälle von etwa 100° von *A* nach *B* über 24 Stunden andauern lassen. Probe 5 und 6

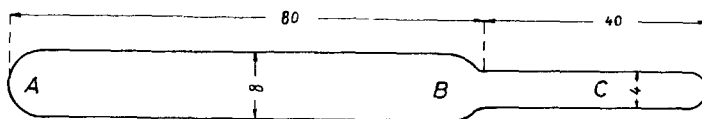


Abb. 1. Quarzrohr zur Bildung von Cu_2Te in der Dampfphase

wurden im Anschluß an die Reaktion in der Dampfphase in vertikaler Lage in dem Ansatzrohr *C* aufgeschmolzen, um einen zusammenhängenden Regulus zu erhalten, und getempert. Beim Schmelzen trat ein geringer Te-Verlust auf, wodurch die Legierungen Zusammensetzungen erfuhren, die im Zustandsdiagramm durch eine Peritektikale beherrscht werden. Durch diesen Effekt und die Erscheinung, daß Tellur in homogener, fester Phase in Cu_2Te gelöst werden kann, traten bei stöchiometrischer Einwaage stets Kupferausscheidungen auf. Die Proben 4 bis 8 wurden deshalb mit definierten Tellurzusätzen hergestellt.

Als Ausgangssubstanzen standen für die Proben 3 bis 5 Elektrolytkupfer und Tellur von technischer Reinheit, für die Proben 6 bis 9 spektralreine Substanzen von *Johnson, Matthey & Co.* zur Verfügung.

Die untersuchten dünnen Schichten wurden in einer Hochvakuumapparatur [8] auf polierte Quarzplatten von 1 mm Dicke aufgedampft.

Röntgenstrukturuntersuchungen

Die Struktur der Kupfer- und Silberchalkogenide ist von *Rahlf's* [9] untersucht, die α - oder Hochtemperaturphasen, die außer bei Cu_2Te über 200°C sämtlich existent sind, gehören zu der gleichen Substanzklasse wie das Cu_3Sb [10]. Diesen Verbindungen ist eine Anordnung der Anionen in raum- oder flächenzentriert kubischen Gittern gemeinsam, während die Kationen statistisch und ihrem Valenzelektronenbeitrag gemäß in diesem Gitter verteilt sind. Die α -Phase des Cu_2Te wurde von *Rahlf's* [9] bis 500°C nicht gefunden, er fand in Abhängigkeit von der Zusammensetzung eine ganze Anzahl verschiedener Diagramme. Erst eine Aufnahme von *Schubert* und *Anderko* [2] bei 640°C bestätigte die Existenz der kubisch flächenzentrierten Phase ($a = 6,10 \text{ \AA}$). Für die bei Raumtemperatur stabile Modifikation wurde von *Nowotny* [11] eine Struktur vorgeschlagen, die von *Anderko* und *Schubert* [2] als Näherung akzeptiert und bis auf einige zusätzliche Linien, die nicht dem Cu oder Cu_4Te_3 zugeordnet werden können, bestätigt wurde. In Aufnahmen von *Anderko* und *Schubert* bei 270°, 330° und 440°C traten weitere Änderungen auf.

Nach *Nowotny* kristallisiert Cu_2Te bei Raumtemperatur im eigenen Typ, hexagonal mit $a = 4,23 \text{ \AA}$, $c/a = 1,71$, die Struktur zeigt durch die Vorbereitung hexagonal dichtester Netze, daß sich das Cu_2Te dem Bauprinzip metallischer Gitter nähert.

Die *Debye-Scherrer*-Diagramme, die wir von zwei Proben stöchiometrischer Einwaage aufgenommen haben, sind nicht mit der Aufnahme von *Nowotny* konform, andererseits treten auch keine Cu- oder Te-Linien auf. Die Intensitätsverteilung der Aufnahmen untereinander ist verschieden, außerdem treten verschiedene Linien nur bei einer Aufnahme auf. Das deutet darauf hin, daß die Proben durch unterschiedlichen Tellurverlust Zusammensetzungen der Form Cu_{2-x}Te erhalten haben und dann die Beobachtung von *Rahlf's* bestätigen.

Die Aufnahmen von Aufdampfschichten bestehen im wesentlichen aus Linien des reinen Tellurs. Weiter findet man in weit schwächerem Maße die des reinen Kupfers und daneben noch einige Linien, die dem Cu_2Te zukommen könnten. Das Cu_2Te zersetzt sich also bei den hohen Temperaturen in der Heizwendel zu einem großen Teil, die Modifikation des unzersetzt auf den Schichtträger gelangten oder dort neu gebildeten Cu_2Te ist bei der Vielfalt der Umwandlungen gewiß sehr stark von der Aufdampfgeschwindigkeit abhängig.

Elektrische Messungen

In Abb. 2 ist die Leitfähigkeit der aus der Schmelze kristallisierten Proben 3 und 4 ($\text{Cu}_2\text{Te} + 3\% \text{ Te}$) über der Temperatur aufgetragen. Der Temperaturkoeffizient ist, abgesehen vom Umwandlungsgebiet, metallisch. Eine scharf definierte Phasenumwandlung tritt auf bei 270° bzw. 265°C , eine zweite schwächer ausgeprägte bei etwa 350° bzw. 340°C . Der Tellurzusatz verschiebt

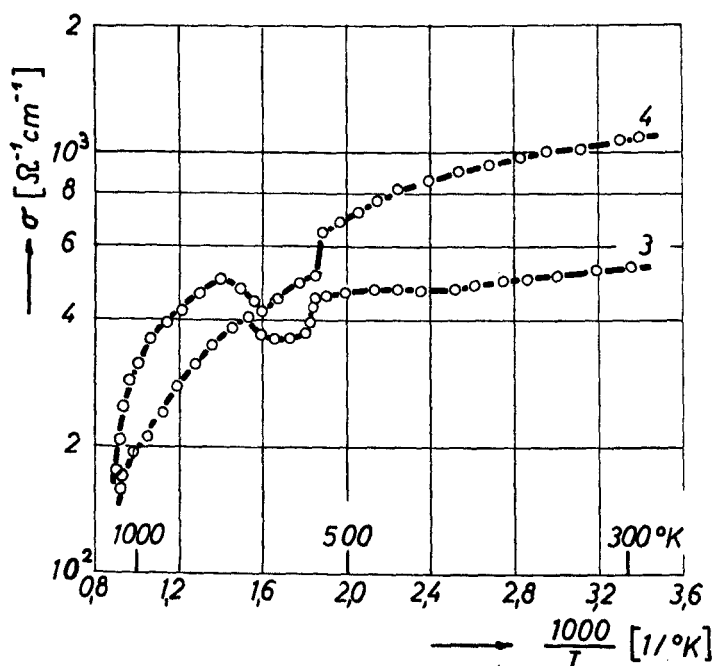


Abb. 2. Leitfähigkeit von Cu_2Te (3) und $\text{Cu}_2\text{Te} + 3\% \text{ Te}$ (4) bei hohen Temperaturen

die Umwandlungstemperaturen nur unwesentlich zu tieferen Temperaturen, bis 850°C machen sich keine weiteren Umwandlungen bemerkbar.

Abb. 3 zeigt die Leitfähigkeits-Temperaturkurven der in der Dampfphase hergestellten Proben 5, 6 und 8 mit 0,4, 1 bzw. 0,6% Te-Zusatz. Auch diese

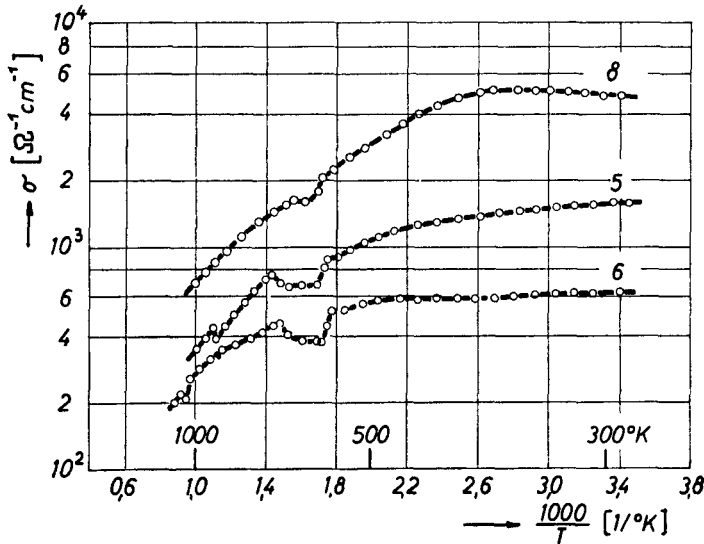


Abb. 3. Leitfähigkeit von $\text{Cu}_2\text{Te} + 0,4\%$ Te (5), $\text{Cu}_2\text{Te} + 1\%$ Te (6) und $\text{Cu}_2\text{Te} + 0,6\%$ Te (8) bei hohen Temperaturen

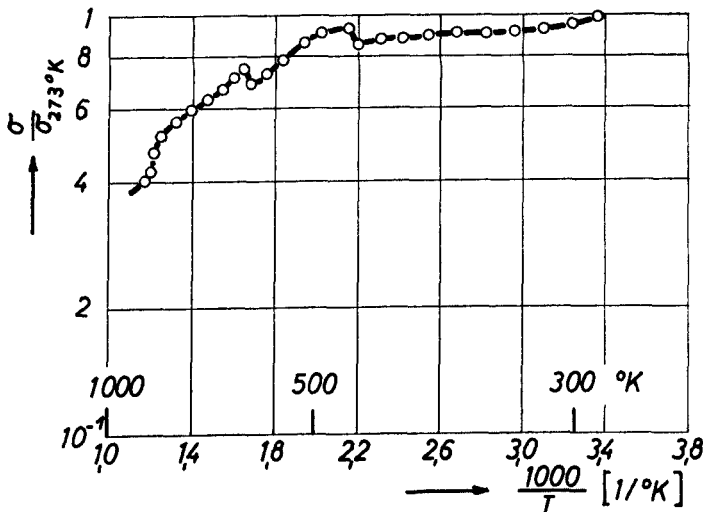


Abb. 4. Leitfähigkeit einer Kristallnadel von Cu_2Te bei hohen Temperaturen

Gruppe zeigt metallisches Verhalten bis auf Probe 8 zwischen 20°C und 100°C, gemeinsam ist ihnen die spontane erste Umwandlung bei 310°, 300° bzw. 315°C. Die Probe 5 macht eine weitere Umwandlung durch bei 605°C, Probe 6 bei 770°C.

Die Reaktion trat auch ein, wenn ein Kupferstab einer stöchiometrischen Menge Tellurdampf ausgesetzt wurde. Die Leitfähigkeit wurde an einer Kristallnadel, die auf einem solchen Stab aufgewachsen war, gemessen (Abb. 4). Hier tritt neben den Umwandlungen bei 325° und 605°C eine weitere bei 190°C auf.

Es fällt auf, daß alle Proben einen ausgeprägten Umwandlungseffekt im Temperaturbereich von 270° bis 325°C erkennen lassen, wobei die Umwandlungen der in der Dampfphase hergestellten Proben sich auf den Bereich von 300° bis 325°C konzentrieren. Eine etwa 80° bis 100° höher erfolgende weitere Umwandlung ist dagegen sehr unterschiedlich ausgeprägt, bei der Probe 8 tritt sie gar nicht auf. Nach der zweiten Umwandlung verlaufen die Kurven etwa im gleichen Sinne wie vor der ersten Umwandlung, so daß man versucht ist, diese Erscheinungen durch die Annahme einer Zwischenphase zu deuten. Die Übergangstemperatur in die kubische Phase muß nach den Strukturuntersuchungen von *Anderko* und *Schubert* [2] zwischen 440° und 640°C liegen. Da in diesem Gebiet die Kurven 5 und 9 eine Umwandlung bei 605°C zeigen, wird dieses die Umwandlungstemperatur sein.

Diese Umwandlung tritt bei anderen Proben in der Leitfähigkeit nicht in Erscheinung; es ist denkbar, daß die Frage, ob und bei welcher Temperatur eine Umwandlung stattfindet, stark von der Korngröße abhängt, wie wir das auch bei der Umwandlung des Ga_2Te_3 [6] vom Zinkblendegitter in den Wurtzittypus festgestellt haben. Die Umwandlung der Probe 6 bei 770°C würde so eine Erklärung finden; diese Deutung würde allerdings einen geringen Unterschied in den Gitterenergien vor und nach der Umwandlung voraussetzen.

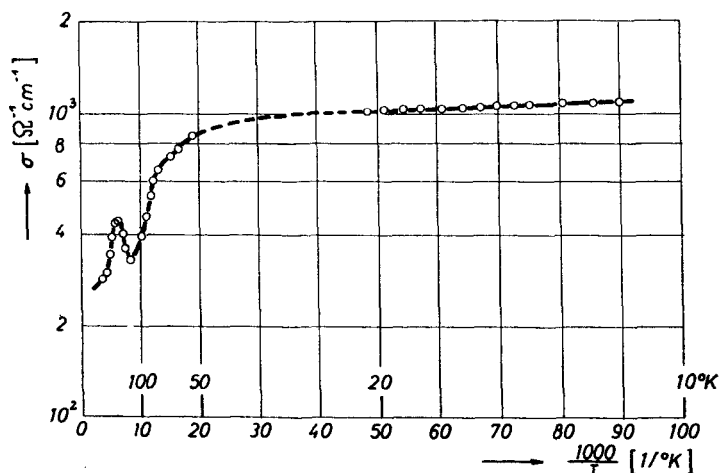


Abb. 5. Leitfähigkeit von $\text{Cu}_2\text{Te} + 1\% \text{ Te}$ bei tiefen Temperaturen

Zu tiefen Temperaturen hin wurden Messungen an 2 Präparaten im Justithermostat [12] bis zu 50°K bzw. im Glasdewargefäß im Temperaturbereich des unter vermindertem Druck siedenden Wasserstoffs vorgenommen, das Ergebnis an Probe 6 ist in Abb. 5 aufgetragen. Der Temperaturkoeffizient ist auch hier metallisch mit Ausnahme eines Umwandlungsgebietes zwischen 85°K und 165°K. Dieser Phasenübergang zeigt ähnliche Hystereserecheinungen, wie sie von *Reinhold* und *Möhring* [13] am Cu_2Se ebenfalls bei tiefen Temperaturen festgestellt wurden. Bei momentaner Abkühlung in siedendem Sauerstoff steigt der Widerstand nach spontaner Verminderung monoton über Stunden wieder an, bis der Endwert erreicht ist, ebenso strebt bei plötzlicher Erwärmung auf Raumtemperatur der Widerstand nur langsam einem Endwert zu. Nach jedem Zyklus dieser Art ist der Widerstandsendwert angestiegen. Die Phasenumwandlung tritt also hier, wohl durch die bei tiefen Temperaturen verminderten Gitterschwingungen, gehemmt auf.

Die Leitfähigkeitsmessungen an dünnen Aufdampfschichten ergaben an zwei Schichten bis 400°C metallisches Verhalten, an Schicht 3 die in Abb. 6 aufgetragene $\ln \sigma (1/T)$ -Kurve, die ein Halbleiterverhalten mit Störstellen-

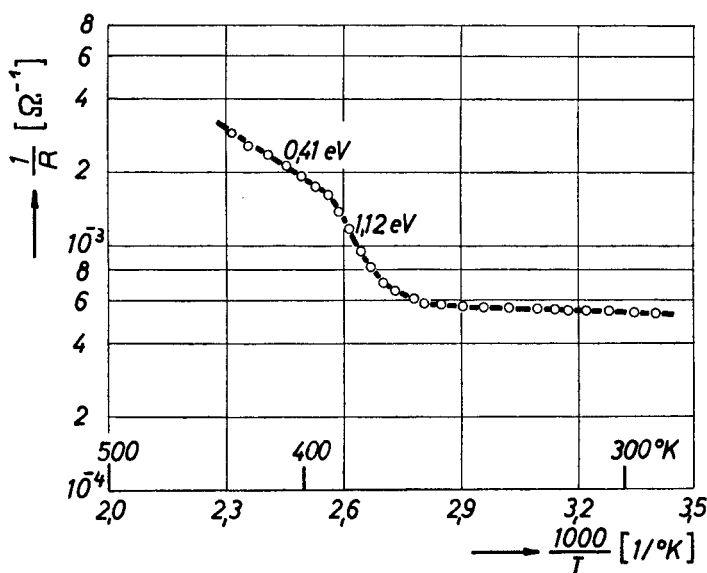


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer Aufdampfschicht des Systems Cu-Te

leitung ($\Delta E = 0,04 \text{ eV}$) bis 100°C und zwei steileren Geradenstücken mit $\Delta E = 1,12 \text{ eV}$ bzw. $0,41 \text{ eV}$ wiedergibt. Der letztere Wert entspricht dem Bandabstand des Tellurs, der zu 0,34 bis 0,39 eV bekannt ist [14]. Das Geradenstück mit $\Delta E = 1,12 \text{ eV}$ könnte als ein schwacher Hinweis auf die Existenz einer halbleitenden Phase im System Cu-Te gewertet werden, die dann allerdings schon bei 117°C irreversibel verschwindet.

Aus Hall-Effektmessungen an Probe 6 bei Raumtemperatur wurde die Ladungsträgerkonzentration zu $n = 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und die Beweglichkeit zu $\mu = 12 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ bestimmt. In dieser Größenordnung liegen die entsprechenden Werte für viele Metalle [15], wohingegen das dem Cu_2Te verwandte Ag_2Te mit $\mu = 4500 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ eine selbst für einen Halbleiter hohe Beweglichkeit aufweist [4].

Optische Messungen

In einer Anordnung für Messungen im ultraroten Spektralbereich [7] wurden dünne planparallele Kristallscheiben, die aus kompakten Proben herausgeschnitten und anschließend geschliffen und poliert waren, auf ihre Durchlässigkeit hin untersucht. Selbst bei 0,3 mm Dicke ist mit einem hochempfindlichen Golay-Detektor keine durchgelassene Strahlung nachweisbar. die Nachweisgrenze liegt unter 0,05 %. Auch Aufdampfschichten von etwa 500 bis 1000 m μ Dicke lassen keine Strahlung durch, die Durchlässigkeit zweier dünner Schichten von etwa 100 bis 200 m μ Dicke ist in Abb. 7 über der Wellenlänge aufgetragen. Diese Kurven zeigen nun wieder das Verhalten halbleitender Schichten mit einer ausgeprägten Absorptionskante bei Schicht 2,

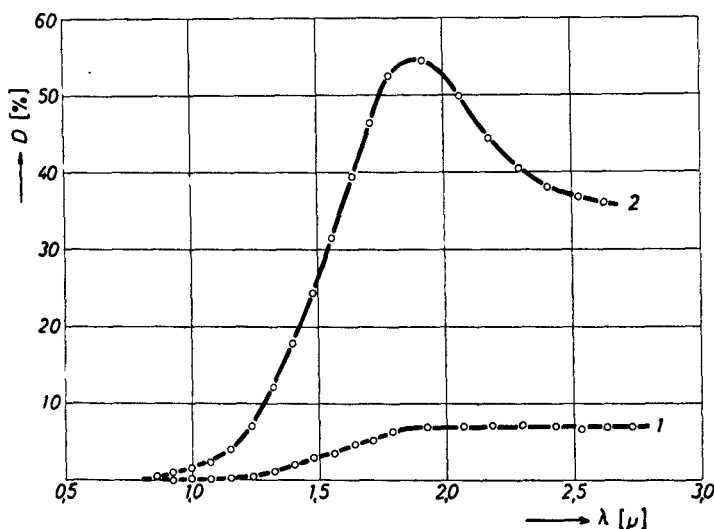


Abb. 7. Wellenlängenabhängigkeit der Ultrarot-Durchlässigkeit zweier Aufdampfschichten des Systems Cu_2Te

die auch bei Schicht 1 bei den gleichen Wellenlängen angedeutet ist. Diese Kanten sind nicht auf optische Übergänge zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband im Tellur zurückzuführen, denn dem Bandabstand im Tellur entspricht eine Wellenlänge von 3 μ . Den hier auftretenden Absorptionskanten hat man dahingegen ein $h\nu$ -Äquivalent von 0,7 eV bis 1,1 eV zuzuordnen.

Diskussion

Ein Überblick über die vorliegenden Ergebnisse zeigt, daß wir im Cu_2Te eine Verbindung vor uns haben, die durch die Vielzahl der Phasen in bezug auf den Leitungsmechanismus von sehr vielfältiger und komplizierter Art ist. In den kompakten Proben ist aus der hohen elektrischen Leitfähigkeit, ihrem in allen Phasen metallischen Temperaturkoeffizienten, den Werten für Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit und der großen Ultrarotabsorption eindeutig auf eine quasimetallische Leitung zu schließen. Bei Aufdampfschichten dagegen, vorzugsweise in dünnen Schichten, sind in elektrischen und optischen Messungen Hinweise auf eine Phase mit halbleitenden Eigenschaften im System Cu-Te vorhanden. Das wird auch bestätigt durch eine Notiz von *Braithwaite* [16] über Photoleitungsmessungen an Aufdampfschichten von einer Reihe von Verbindungen, in der auch das Cu_2Te mit einem Bandabstand von 0,95 eV aufgeführt ist; nähere Hinweise über die Herstellung der Schichten oder Strukturuntersuchungen sind dabei nicht angegeben.

Es ist möglich, daß unsere Ergebnisse an den dünnen Aufdampfschichten des Systems Cu-Te wie auch das Ergebnis von *Braithwaite* durch die Existenz einer Cu_2Te -Phase beeinflusst ist. Gerade bei den extrem dünnen Schichten wird leicht der Kristallaufbau von dem des kompakten Materials durch die Einwirkung der Unterlage verschieden und bei polymorphen Substanzen stark von der Aufdampftemperatur abhängig. Es ist also durchaus möglich, daß in den dünnen Cu-Te-Schichten die Tendenz des Cu_2Te zum metallischen Gitter gehemmt und der Aufbau einer halbleitenden Phase erzwungen wird, die im kompakten Zustand nicht auftritt oder überdeckt wird.

Es zeigt sich an der Gegenüberstellung Ag_2Te — Cu_2Te in kompakter Form einmal mehr die Schwierigkeit, den Leitungscharakter von Verbindungen vorauszusagen. Der einzige Unterschied im Aufbau der jeweiligen Verbindungspartner liegt in der Größe der Ionenradien des Kations, und doch ist der Leitungsmechanismus in beiden Verbindungen grundverschieden, wie schon ein Vergleich der Werte für die Beweglichkeit zeigt. Von *Mooser* und *Pearson* [17] ist diese Frage des Leitungstypus allgemein diskutiert und dabei die Annahme einer speziellen Halbleiterbindung vorgeschlagen worden. Mit den dafür aufgestellten Regeln läßt sich eine große Anzahl halbleitender Verbindungen erfassen, doch setzt die Diskussion eine genaue Kenntnis des Aufbaus der Elementarzelle der Verbindung voraus. Die komplizierte und wechselnde Struktur der Tieftemperaturphasen von Ag_2Te und Cu_2Te erschwert die Deutung, andererseits ist zu bemerken, daß $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ nicht im gleichen Typ kristallisiert wie Cu_2Te unterhalb der α -Phase. Es scheint, daß das wesentlich kleinere Radienverhältnis $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$ von 0,434 bei Cu_2Te gegenüber 0,57 bei Ag_2Te die Vorbereitung hexagonal dichtester Netze zur Folge hat und damit die Tendenz zur metallischen Leitung.

Herrn Prof. Dr. E. Justi bin ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Versuche in seinem Institut zu großem Dank verpflichtet.

Für die Anregung zu diesen Untersuchungen, viele Diskussionen und wertvolle Ratschläge möchte ich Herrn Privatdozent Dr. G. Lautz herzlichst danken.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen und Gewährung eines Stipendiums die Arbeiten unterstützt.

Literatur

- [1] *Chikashige, M.*, Z. anorg. allg. Chem. 54 (1907), S. 50.
- [2] *Anderko, K.*, und *Schubert, K.*, Z. Metallk. 45 (1954), S. 371.
- [3] *Reinhold, H.*, und *Bräuninger, H.*, Z. phys. Chem. B 41 (1938), S. 397.
- [4] *Eisenmann, L.*, Ann. Phys. 10 (1952), S. 129.
- [5] *Appel, J.*, Diss. Braunschweig 1955.
- [6] *Harbeke, G.*, und *Lautz, G.*, Z. Naturf. 11a (1956), S. 1015.
- [7] *Harbeke, G.*, und *Lautz, G.*, Optik, im Ersch.
- [8] *Harbeke, G.*, und *Lautz, G.*, Abh. Braunsch. Wiss. Ges. VII (1955), S. 36.
- [9] *Rahlf, P.*, Z. phys. Chem. B 31 (1936), S. 159.
- [10] *Hofmann, W.*, Z. Metallk. 33 (1941), S. 373.
- [11] *Nowotny, H.*, Metallforschung 1 (1946), S. 40.
- [12] *Justi, E.*, Z. Naturf. 7a (1952), S. 692.
- [13] *Reinhold, H.*, und *Möhring, H.*, Z. phys. Chem. B 38 (1937), 221.
- [14] *Moss, T. S.*, Photoconductivity in the Elements, London 1952.
- [15] *Justi, E.*, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, Göttingen 1948.
- [16] *Braithwaite, I. G. N.*, Proc. Phys. Soc. B 64 (1951), S. 274.
- [17] *Mooser, E.*, und *Pearson, W. B.*, J. of Electronics 1 (1956), S. 629.